

補助事業番号 2020M-192

補助事業名 2020年度分子シミュレーションを用いたCFRP界面力学特性の評価補助事業

補助事業者名 東京理科大学 先進工学部マテリアル創成工学科 小柳研究室

1 研究の概要

炭素繊維強化プラスチック(CFRP)における繊維/樹脂界面の力学特性発現機構を解明すべく、分子シミュレーションや実験を用いた研究事業を実施した。従来の技術者の勘に頼った試行錯誤から脱却し、感覚を数値化することに成功し、界面力学特性の発現機構を明らかにすることができた。今後はこの成果に基づいた高性能CFRPの開発が期待される。

2 研究の目的と背景

炭素繊維強化ポリマー(CFRP)は、優れた強度対重量比、優れた機械的特性、および優れた設計能力により、航空宇宙などの多くの産業分野で注目を集めている¹⁾。その中でも熱可塑CFRPが特に注目されている。これまで主に利用されていたのが熱硬化性樹脂を母材に使用した熱硬化性CFRPである。しかしながら熱硬化CFRPは高い材料コスト、高い成形コストがあることで航空機や高級自動車といったものまでにはしか使用されていなかった。それに対して熱可塑CFRPは材料コストも成形コストも比較的低いだけでなくリサイクルが可能であるという利点もあり、将来における複合材料の幅広い活用を進めていく上で重要な材料であると言える²⁾。

そもそも熱可塑樹脂とは、加熱したり冷却させたりすることで形を変えることのできる樹脂のことを指す。熱可塑樹脂はガラス転移温度もしくは、融点まで加熱すると柔らかくなる。この性質を利用することで熱可塑樹脂をリサイクルすることができる。熱可塑樹脂の中で注目を集めている材料として、PESとPEIがある。PESは高い耐熱性を持つ非晶性のプラスチックとして有名である。その他にも、寸法安定性、高流動性、難燃性などの特徴を持っている。このような特性を利用して、PESは精密光学やコネクタ・ソケットなどの電子部品の他に、各種自動車用部品などに応用されている。PEIは非晶性の高機能スーパーエンブラとして有名である。PEIのもつ特徴としては、耐熱性や耐熱水性、難燃性の他にも、機械的強度や電気絶縁性に優れている。このような性質はPEIが、優れた耐熱性と強度を持つイミド結合と、良好な加工性を持つエーテル結合の組み合わせから構成されているからだと考えられる。このような特徴を活かして、PEIは自動車や航空機のエンジンをはじめとする様々な部品に応用されている。

しかしながら熱可塑性CFRPはまだ理解が浅く、耐久性の予測技術確立による信頼性の向上が必要とされる。そのためにはCFRPの耐久性を評価する上で母材に使用される熱可塑性樹脂の破壊挙動を明らかにすることは重要である。CFRPなどの複合材料を設計・研究する場合、強化材とマトリクスの界面を評価することが重要となる。ここで、界面評価には、界面評価にかかる時間や費用の観点から、実験よりも分子動力学シミュレーション(MDシミュレーション)を使用する方が効果的であることが知られている³⁾。本研究の目的は、熱可塑樹脂とグラフェン表面との界面エネルギーを計算することである。今回は、熱可塑樹脂の中でもPESとPEIを用いてグラフェン表面との界面エネルギー

一を計算した.さらに,得られた結果から分子レベルの視点から界面を評価する.

参考文献:

- 1) H. Wang, K. Jin, C. Wang, X. Guo, Z. Chen, J. Tao : Composites Part A, 126 (2019), 105611.
- 2) A. Goto, M. Matsuda, H. Hamada, Z. Maekawa, T. Matsuo and T. Hokudo, Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers. C, Vol.59, No.566, pp.2956–2961 (1993)
- 3) K. Jin, H. Wang, J. Tao and X. Zhang : Composites Part B, 171 (2019), 254–263

3 研究内容

本研究では PES, PEI 樹脂とグラフェンとの界面エネルギーの計算を行った.PES の重合度は 10, PEI の重合度は 4 に設定した.重合度 n の場合の PES, PEI の構造式を Fig. 1, Fig. 2 に示す.

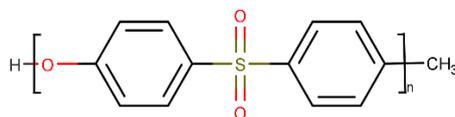


Fig. 1 Structural formula of PES

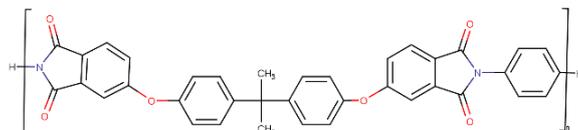


Fig. 2 Structural formula of PEI

シミュレーションモデルは 3 種類作成した.作成方法は,PES131 の場合,まずグラフェンを 3 枚重ね,その上下に合計 131 分子の PES 樹脂をランダムに配置した.PES159 の場合は合計 159 分子の PES 樹脂を,PEI172 の場合は合計 172 分子の PEI 樹脂をグラフェンの上下にランダムに配置した.作成したモデルを Fig. 3 に,それぞれのモデル内の樹脂とその分子数を Table 1 に示す.

Table 1 Simulation model

Name	Resin	Number of resins
PES131	PES	131
PES159	PES	159
PEI172	PEI	172

PES131 にはセル中に空洞が生じてしまったが,PES159 と PEI172 には空洞はなく樹脂を密に入れることができた.

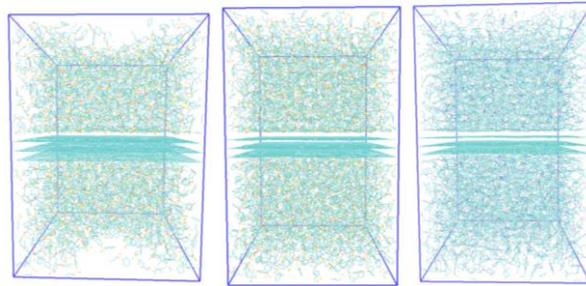


Fig.3 Image of models

エネルギー計算をするにあたって、まずシミュレーション系に対して steep を行った。steep によってエネルギー最小化を行った後、NVT アンサンブルを行った。このとき、系の温度を 600K まで上昇させた。これは PES、PEI 樹脂の融点よりも高い温度で平衡化させることが目的であった。その後、続けて系に対して NPT アンサンブルを行った。最後に、600K の状態にあるのをアニーリングにより常温 300 K まで冷却して、系のエネルギー計算を行った。

シミュレーションには GROMACS2018.3 を使用した。使用した力場は OPLS-AA で、パラメータは Polypergen を使用して作成した。シミュレーションには構造安定化の際の計算レベルは B3LYP/6-31G* を使用し、系には xy 方向に対して周期境界条件を使用した。

ここで E_{int} は界面エネルギー、 E_{all} はモデル全体のポテンシャルエネルギー、 E_{res} は樹脂だけの場合のポテンシャルエネルギー、 E_{gra} はグラフェンだけの場合のポテンシャルエネルギーを示している。界面エネルギーは系全体のポテンシャルエネルギーから、樹脂だけの場合のポテンシャルエネルギーとグラフェンだけの場合のポテンシャルエネルギーを引くことで求めた。

$$E_{int} = E_{all} - (E_{res} + E_{gra}) \quad (1)$$

4 結果・考察

今回のエネルギー計算によって算出した界面エネルギーに対して、どのような違いがあるのか、またその違いはなぜ生じたのかについて考える。

まず、計算した界面エネルギーは Table2 のようになった。

Table 2 Interfacial Energy	
Interfacial Energy [J/(m ² ·mol)]	
PES131	-0.186
PES159	-0.185
PEI172	-0.194

計算結果から、界面エネルギーは PES131、PES159、PEI172 すべての場合において負の値になることが確認できた。ここから、PES と PEI はどちらも単体で存在している場合より、グラフェンと同時に存在している場合のほうがエネルギー的に安定であると言える。

また、PES131 と PES159 を比べると界面エネルギーにほとんど差が見られなかった。ここから、セル

中に存在する空洞が界面エネルギーに及ぼす影響は小さいと考えられる。または、空洞の位置が界面から遠い位置に存在するため、界面エネルギーにはそれほど影響を与えなかったのだとも考えられる。

さらに、PEI172 の場合が最も界面エネルギーが小さくなった。ここから PES とグラフェンよりも PEI とグラフェンの方が比較的強い界面接着力を持つとすることができる。これは分子中に含まれる原子の違いによるものだと考えられる。PES には S 原子が含まれていて、PEI には N 原子が含まれている。ここで、C、N、O、S 原子の電気陰性度を Table3 に示す。

Table 3 Electronegativity values

C	N	O	S
2.5	3.0	3.5	2.5

Table3 から、C 原子と S 原子の電気陰性度の値は同じであることが分かる。そのため、PES 分子中の S=O の部分と、PEI 分子中の C=O の部分だけに注目すると電荷の偏りは同じだと考えられる。しかし Table3 から、N 原子と S 原子を比べると N 原子の方が S 原子よりも電気陰性度の値が大きいことが分かる。これにより C-S=O の部分と N-S=O の部分を比べると N-S=O の部分により大きな電荷の偏りが生じることが考えられる。以上のようにして、PEI の分子内に生じる電荷の偏りは PES の分子内に生じる電荷の偏りよりも大きくなると考えられる。その結果、PEI の方がグラフェンとより強く引き寄せあい、界面エネルギーも小さくなったのだと考えられる。

5 本研究が実社会にどう活かされるか—展望

東レ・帝人・三菱ケミカルのCFRP国内三大メーカーが当該成果を応用し、新しく高性能なCFRPが開発されることが期待できる。高性能なCFRPの開発は、自動車等モビリティの軽量化を実現し、二酸化炭素排出の削減、SDGsの達成に貢献することが可能である。

6 教歴・研究歴の流れにおける今回研究の位置づけ

近年コンピューターの進化により、実施可能な数値シミュレーションの範囲が大きく広がってきた。本研究はこれに起因し、今まで取り組めなかった複雑な分子シミュレーションが実施できた。このため新規CFRP開発の方針が明らかとなった。大変有意義な成果を得ることができた。

7 本研究にかかわる知財・発表論文等

S. Kasahara, Jun Koyanagi, K. Mori, M. Yabe, Evaluation of Interface Properties of Carbon Fiber/Resin Using the Full Atomistic Model Considering the Electric Charge State, Advanced Composite Materials Vol. 30 (2021), pp. 164–175.

8 補助事業に係る成果物

(1) 補助事業により作成したもの

<https://www.rs.tus.ac.jp/koyanagi/home.html>

8 事業内容についての問い合わせ先

所属機関名: 東京理科大学 先進工学部 マテリアル創成工学科

(トウキョウリカダイガク センシンコウガクブ マテリアルソウセイコウガクカ)

住 所: 〒125-8585

東京都葛飾区新宿6-3-1 研究棟9F

担 当 者: 教授 小柳 潤(コヤナギジュン)

担 当 部 署: 小柳研究室(コヤナギケンキュウシツ)

E - m a i l: koyanagi@rs.tus.ac.jp

U R L: <https://www.rs.tus.ac.jp/koyanagi/home.html>